

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 2 月 24 日 (24.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/017221 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 38/00, (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010403
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 18 日 (18.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒102-8447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田 利行 (UEDA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下松工場内 Yamaguchi (JP). 青木 晋一 (AOKI, Shinichi) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下松工場内 Yamaguchi (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MATERIAL FOR SHADOW MASK, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, SHADOW MASK FROM THE SHADOW MASK MATERIAL AND PICTURE TUBE INCLUDING THE SHADOW MASK

(54) 発明の名称: シェドマスク用素材、その製造方法、シェドマスク用素材からなるシェドマスク及びそのシェドマスクを組み込んだ受像管

(57) Abstract: A material for shadow mask excelling in tensile strength and magnetic properties; a process for producing the same; a shadow mask from the shadow mask material; and a picture tube including the shadow mask. A billet comprising C:  $\leq 0.004$  wt.%, Si:  $\leq 0.03$  wt.%, Mn: 0.1 to 0.5 wt.%, P:  $\leq 0.02$  wt.%, S:  $\leq 0.02$  wt.%, Al: 0.01 to 0.07 wt.%, N:  $\leq 0.0040$  wt.%, B:  $\leq 0.01$  wt.%, Nb:  $\leq 0.1$  wt.% and Ti: 0.0001 to 0.1 wt.% with the remainder composed of Fe and unavoidable impurities is subjected to hot rolling, pickling and cold rolling, further to continuous annealing or box annealing so as to regulate the content of residual C to 0.003 wt.% or less, and still further to secondary cold rolling at a rolling rate of 20 to 92%. Thus, a material for shadow mask is obtained.

(57) 要約: 引張強度、磁気特性に優れたシェドマスク用素材、その製造方法、シェドマスク用素材からなるシェドマスク及びそのシェドマスクを組み込んだ受像管を提供することを目的とする。成分が、C:  $\leq 0.004$  重量%、Si:  $\leq 0.03$  重量%、Mn: 0.1~0.5 重量%、P:  $\leq 0.02$  重量%、S:  $\leq 0.02$  重量%、Al: 0.01~0.07 重量%、N:  $\leq 0.0040$  重量%、B:  $\leq 0.01$  重量%、Nb:  $\leq 0.1$  重量%、Ti: 0.0001~0.1 重量%含有されており、残部が Fe および不可避免的不純物からなる鋼片を、熱間圧延、酸洗、冷間圧延した後、連続焼鈍工程あるいは箱型焼鈍工程にて、残存 C 量を 0.003 重量%以下にし、更に二次冷間圧延を 20~92%で行ってシェドマスク用素材を得る。

WO 2005/017221 A1

## 明 細 書

シャドウマスク用素材、その製造方法、シャドウマスク用素材からなるシャドウマスク及びそのシャドウマスクを組み込んだ受像管

## 技術分野

本発明はカラー受像管に用いられるシャドウマスクに使用するシャドウマスク用素材、その製造方法、前記シャドウマスク用素材を用いたシャドウマスク及びそのシャドウマスクを組み込んだ受像管に関するものである。

## 背景技術

シャドウマスク用素材である冷延鋼板は、従来次のような製造工程で製造されてきた。すなわち鉄鋼メーカーにて製造された極低炭素鋼を、仕上げ熱延を行う。仕上げ温度は $A_r$ 変態点以上でも良いし以下でも良い。その後に、酸洗、冷間圧延し、所定の板厚とした後、脱脂後箱型焼鈍炉にて脱炭焼鈍を施され、その後、必要に応じて二次冷間圧延を50%以上の圧延率により、最終製品の厚みとしてきた。

また、エッチング性とプレス加工性を改善するために、 $C: \leq 0.0025$ 重量%の極低炭素鋼を素材として、連続焼鈍工程の雰囲気を制御することで、脱炭反応を促進させて、シャドーマスク用素材を生産することが提案されており、この際、固溶Cを安定させるため、Nbを添加することが有効と提案されている（特開平8-269627）。

この製造方法で製造された冷延鋼板は、エッチングメーカーにてフォトエッチング後、プレスメーカーにて軟質化のための焼鈍を行った後、所定の形状にプレスし、その後、赤錆発生の防止、輻射率の低減のため、酸化雰囲気にて、表層に黒化膜と称する酸化膜を生成させる焼鈍を行ってシャドウマスクを得ている。シ

シャドウマスク素材として求められる重要な特性は、軟磁気特性と引張強度特性、特にフォトエッチング後のハンドリング性を考慮すると圧延方向に対して直角方向の引張強度特性に優れている事である。さらにこれに加え、固溶Cによるマスクのプレス成形時におけるストレッチャー・ストレインがない材料であることである。この要求を満たすには、本発明者の研究によれば、保磁力 $H_c$ が $130\text{ A/m}$ 以下で、圧延方向に対して直角方向の引張強度が $500\text{ MPa}$ 以上を備え、且つ固溶C、Nを減少させてプレス成形時におけるストレッチャー・ストレインの発生を防止することであるが、上記従来の方法では安価に安定して上記特性を得ることができず、未だ満足するものでなかった。

そこで、本発明は、フォトエッチング後のハンドリング性を考慮して圧延方向に対して直角方向での引張強度が $500\text{ MPa}$ 以上で、磁気特性の保磁力 $H_c$ が $130\text{ A/m}$ 以下で、さらに、固溶Cによるマスクのプレス成形時におけるストレッチャー・ストレインがないシャドウマスク用素材及びその製造方法を提供し、且つ該シャドウマスク用素材からシャドウマスクを得、さらにそのシャドウマスクを組み込んだ受像管を得ることを目的とするものである。

#### 発明の開示

上記課題を解決する本発明のシャドウマスク用素材は、成分として、 $Ti: 0.0001 \sim 0.1$ 重量%、 $C: \leq 0.003$ 重量%含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とする。

上記課題を解決する本発明の他のシャドウマスク用素材は、成分として、 $C: \leq 0.003$ 重量%、 $Si: \leq 0.03$ 重量%、 $Mn: 0.1 \sim 0.5$ 重量%、 $P: \leq 0.02$ 重量%、 $S: \leq 0.02$ 重量%、 $Al: 0.01 \sim 0.07$ 重量%、 $N: \leq 0.0040$ 重量%、 $B: \leq 0.01$ 重量%、 $Nb: \leq 0.1$ 重量%、 $Ti: 0.0001 \sim 0.1$ 重量%含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とする。

上記課題を解決する本発明のシャドウマスク用素材の製造方法は、成分として、 $C : \leq 0.004$ 重量%、 $Ti : 0.0001 \sim 0.1$ 重量%含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼片を、熱間圧延、酸洗、冷間圧延した後、連続焼鈍工程あるいは箱型焼鈍工程にて、残存C量を0.003重量%以下にし、更に、二次冷間圧延を圧延率20～92%で行うことを特徴とするものである。

上記課題を解決する本発明の他のシャドウマスク用素材の製造方法は、成分が $C : \leq 0.004$ 重量%、 $Si : \leq 0.03$ 重量%、 $Mn : 0.1 \sim 0.5$ 重量%、 $P : \leq 0.02$ 重量%、 $S : \leq 0.02$ 重量%、 $Al : 0.01 \sim 0.07$ 重量%、 $N : \leq 0.0040$ 重量%、 $B : \leq 0.01$ 重量%、 $Nb : < 0.01$ 重量%、 $Ti : 0.0001 \sim 0.1$ 重量%含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼片を、熱間圧延、酸洗、冷間圧延した後、連続焼鈍工程あるいは箱型焼鈍工程にて、残存C量を0.003重量%以下にし、更に、二次冷間圧延を圧延率20～92%で行うことを特徴とするものである。

さらに、他のシャドウマスク用素材の製造方法は、成分が $C : \leq 0.004$ 重量%、 $Si : \leq 0.03$ 重量%、 $Mn : 0.1 \sim 0.5$ 重量%、 $P : \leq 0.02$ 重量%、 $S : \leq 0.02$ 重量%、 $Al : 0.01 \sim 0.07$ 重量%、 $N : \leq 0.0040$ 重量%、 $B : \leq 0.01$ 重量%、 $Nb : 0.01 \sim 0.1$ 重量%、 $Ti : 0.0001 \sim 0.1$ 重量%含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼片を、熱間圧延、酸洗、冷間圧延した後、連続焼鈍工程あるいは箱型焼鈍工程にて、残存C量を0.003重量%以下にし、更に、二次冷間圧延を圧延率70%以下で行うことを特徴とする。

本発明のシャドウマスクは、前記成分を有するシャドウマスク用素材を用いること、または前記製造方法で製造されたシャドウマスク素材で製造したことを特徴とするものである。そして、本発明の受像管は、上記シャドウマスク製造方法で製造されたシャドウマスクを組み込んだ受像管であることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施形態に基づき詳細に説明する。

本実施形態のシャドウマスク用素材は、成分として、C： $\leq 0.003$ 重量%（焼鈍処理工程前はC： $\leq 0.004$ 重量%）、Si： $\leq 0.03$ 重量%、Mn： $0.1 \sim 0.5$ 重量%、P： $\leq 0.02$ 重量%、S： $\leq 0.02$ 重量%、Al： $0.01 \sim 0.07$ 重量%、N： $\leq 0.0040$ 重量%、B： $\leq 0.01$ 重量%、Nb： $\leq 0.1$ 重量%、Ti： $0.0001 \sim 0.1$ 重量%含有されており、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる熱延鋼板が好ましく、その理由は以下の通りである。

Ti量：

鋼中へのTiの含有量 $0.0001 \sim 0.1$ 重量%の範囲が好ましい。望ましくは、 $0.0005 \sim 0.07$ 重量%、より望ましくは $0.041 \sim 0.07$ 重量%の範囲である。鋼中のTiは、C、Nと炭窒化物を形成するため、固溶C、Nを減少させ、ストレッチャー・ストレインを低減するので少ない方が望ましく、少なくとも $0.0001$ 重量%以上必要とする。しかし、Ti量が高すぎるとマスク成形前の軟化焼鈍での再結晶温度を上げるため、上限を $0.1$ 重量%とする。また、本発明の成分系ではTiの効果が最も有効なのは $0.041 \sim 0.07$ 重量%である。

C量：

熱延鋼板中のC量は、脱炭を行う焼鈍工程に大きく影響し、 $0.004$ 重量%を超えると、連続焼鈍工程あるいは箱型焼鈍工程での脱炭が十分になされず、シャドウマスク素材に含有させる所定の残存C量を $0.003$ 重量%以下、望ましくは $0.0022$ 重量%以下とするには、焼鈍温度のアップ、焼鈍時間の増加が必要となり、生産コスト上昇と生産性低下となるため、上限を $0.0040$ 重量%とすることが望ましい。脱炭処理後の残存C量は、 $0.003$ 重量%、望まし

くは、0.0022重量%以下である。

Si量：

シャドウマスク素材中のSiは、受像管製造の際の黒化処理工程において黒化を阻害する元素であり、少ないほうが好ましいが、A1キルド鋼としては不可避免的に含有される元素であり、上限を0.03重量%とすることが好ましい。望ましくは0.025重量%、さらに好ましくは0.02重量%以下である。

Mn量：

熱延鋼板中のMnは、不純物であるSによる熱延中の赤熱脆性を防止するために必要な成分であるので、本発明の極薄シャドウマスク素材は冷間圧延時に割れを生じやすいので積極的に所定量添加することが好ましい。この効果は0.1重量%以上の添加が好ましいが、好ましくは0.25重量%以上である。

一方、0.5重量%を超えると成形性を劣化させることから、上限を0.5重量%とすることが好ましいが、好ましくは0.40重量%、さらに好ましくは0.35重量%以下である。

P量：

シャドウマスク素材中のPは、結晶粒を微細化するため磁気特性が悪くなり、少ないほうが好ましい。特に本発明の極薄シャドウマスク素材はこの効果が著しく0.02%重量%以下が好ましい。

S量：

熱延鋼板中のSは、不可避免的に含有される元素であり、熱延中の赤熱脆性を生じる不純物成分であり、極力少ないことが望ましい。本発明の極薄シャドウマスク素材は冷間圧延時に割れを生じやすいので積極的に排除することが好ましい。この効果は0.02重量%以下にするのが好ましいが、より好ましくは0.01重量%以下である。

Al量：

熱延鋼板中のAlは、製鋼に際し、脱酸剤として鋼浴中に添加され、スラグと

して除かれるが、添加量が少ないと安定した脱酸効果が得られない。そこで、この効果は0.01重量%以上添加するのが好ましく、より好ましくは0.02重量%以上である。一方、0.07重量%を超えて添加しても効果が小さい。また、本報告では結晶粒の粗大化を目的としており、A1の過剰な添加による結晶粒の微細化は好ましくなく、0.07重量%以下とすることが望ましく、より好ましくは0.04重量%以下である。

B量：

熱延鋼板中のBはNと窒化物を形成し、ストレッチャー・ストレインを抑制する効果があり、添加することが望ましいが、本発明ではTiが含有されているため、Bは必ずしも必要としない。

したがって、プレス前焼鈍の再結晶温度を著しく上げないために、添加する場合には、0.01重量%以下に制限する。

Nb量：

熱延鋼板中のNbはC、Nと炭窒化物を形成し、ストレッチャー・ストレインを抑制する効果があり、添加するのが望ましいが、本発明ではB同様に、Tiが含有されているため、Nbは必ずしも必要としない。Nbは、マスク成形前の軟化焼鈍での再結晶温度を上げる効果が、Tiに比べ大きく、マスク成形後の黒化焼鈍後の結晶粒もTiに比べ細粒で、磁気特性が悪い。

したがって、プレス前焼鈍の再結晶温度を著しく上げないために、0.1重量%以下に制限する。

また、Nb量によって、二次冷間圧延での圧延率を変える必要があり、Nb量が0.01～0.1重量%では、二次冷間圧延での圧延率を70%以下にし、0.01重量%未満では、二次冷間圧延での圧延率を20～92%にする。

残部：

残部はFe及びエッチング性、プレス成形性を損なわない程度に不可避免的に含有される元素は規制しない。

次に、本発明の極薄シャドウマスク素材の製造方法の実施形態について説明する。

本実施形態の極薄シャドウマスク素材の製造方法は、上記成分を有するスラブ（鋼片）を  $1100^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$  に加熱して熱間圧延し、酸洗後、一次冷間圧延を行う。次いで、板温度  $750^{\circ}\text{C}$  以上、望ましくは  $800^{\circ}\text{C}$  以上、均熱時間 60 秒以上で連続焼鈍、あるいは板温度  $590^{\circ}\text{C}$  以上で均熱時間 6 時間以上で箱型焼鈍を行い、残存 C 量を 0.003 重量%以下にし、更に、二次冷間圧延を圧延率 20～92%で行う。その後、必要に応じて調質圧延及びプレス前焼鈍を行う。

本実施形態のシャドウマスク素材の上記製造方法を各工程毎にさらに詳細に説明する。

#### （熱間圧延工程）

スラブ加熱温度は、 $1100^{\circ}\text{C}$  より低いと熱間圧延性が悪化し、熱間圧延温度を確保する観点からも  $1100^{\circ}\text{C}$  より高くすることが望ましい。一方、スラブ加熱温度が高すぎるとスラブ時の A1N が完全に溶解し、熱延板で、微細な結晶粒となるため、磁気特性を劣化させる。すなわち、 $H_c$  が大きくなる。したがって、スラブ加熱温度は  $1250^{\circ}\text{C}$  を超えないことが望ましい。

熱間圧延仕上げ温度は、結晶粒を制御するには重要な因子で、 $A_{r3}$  点以上になると、仕上げ圧延後に  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態が生じるため、微細な結晶粒となり、磁気特性を劣化させ、 $H_c$  が大きくなるが、 $130\text{ A/m}$  を超えないため、特に規制はしない。

しかし、ユーザーの仕様によっては  $H_c$  がより低いものが好まれることがあり、その場合は、仕上げ圧延前に  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態を終了させ、仕上げ圧延から、巻き取るまでは、 $\gamma \rightarrow \alpha$  変態を生じさせないようにする。したがって、熱延仕上げ温度は、 $A_{r3}$  点より  $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$  低く、望ましくは、 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}$  低い温度にする、当成分系では  $850 \sim 880^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは、 $860 \sim 870^{\circ}\text{C}$  とすることが望ま



しい。

しかし、 $A_{r3}$ 変態点は本発明の材料成分の場合は約 $880^{\circ}\text{C}$ であるが、 $A_{r3}$ 変態点は、材料成分によって異なる。重要なことは $A_{r3}$ 変態点より、 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 低い温度、望ましくは、 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 低い温度で熱延の仕上げ圧延を終えることである。

巻取温度は、熱延時のコイル幅方向および長手方向の品質安定性を考慮して、 $540\sim 700^{\circ}\text{C}$ とすることが望ましいが、熱延板の結晶粒を大きくするために $650\sim 700^{\circ}\text{C}$ にすることがさらに望ましい。巻き取り温度の上限は磁気特性からは規制しないが、酸洗工程での脱スケール性から、 $700^{\circ}\text{C}$ とする。

(酸洗、一次冷間圧延工程)

酸洗、一次冷間圧延は通常行われる条件でよい。本発明の極薄シャドウマスク素材の脱炭焼鈍を効率良く行うには、一次冷間圧延後の板厚を、 $0.6\text{mm}$ 以下とすることが望ましい。

(焼鈍工程)

連続焼鈍工程は、本発明において重要な工程であり、板温度 $750^{\circ}\text{C}$ 以上、望ましくは $800^{\circ}\text{C}$ 以上で、均熱時間 $30$ 秒以上、焼鈍雰囲気中の水素ガス濃度は $0\sim 75\%$ 、望ましくは、 $10\%$ 以下で、残りは窒素ガスで、露点を $-30\sim +40^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは、 $-20\sim +30^{\circ}\text{C}$ で連続焼鈍を行うことが望ましい。連続焼鈍温度は、脱炭の効率と磁気特性を左右するものであり、 $750^{\circ}\text{C}$ 未満では、脱炭に長時間を要し、生産性が低下するばかりでなく、焼鈍後の再結晶組織にムラがあり、均一な磁気特性を得ることができない。したがって、焼鈍温度を $750^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが好ましい。より望ましくは $800^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが好ましい。

連続焼鈍の均熱時間は $60$ 秒以上とすることが好ましい。 $60$ 秒未満では、極薄シャドウマスク素材としての脱炭が不十分であり、目標とする $C$ 量を $0.003\%$ 以下とすることが困難である。上限は特に限定する必要はないが、生産性と

粗大粒防止の観点から180秒以下が望ましい。

また、箱型焼鈍ならば、板温度590℃以上で、均熱時間6時間以上が望ましい。このときの、焼鈍雰囲気は、連続焼鈍の場合と同じである。箱型焼鈍の下限温度590℃の理由は連続焼鈍の場合と同様である。箱型焼鈍の下限時間である6時間の理由は連続焼鈍の場合と同様である。

(焼鈍雰囲気中の水素濃度及び露点)

本発明の場合は、焼鈍雰囲気は、規制しないが、C量がより低いことは好ましいため、水素ガス濃度を10%以下し、露点は、-30～+40℃、望ましくは、-20～+30℃として、脱炭焼鈍を行うことが好ましい。

(焼鈍後の二次冷間圧延工程)

焼鈍後の二次冷間圧延の圧延率は、Hcが130A/m以下にするためには、92%以下、望ましくは90%以下にすることが重要である。また、2次圧延後の材料がマスク素材となり、エッチングまで、この強度で取り扱われるため、ハンドリング性の向上のため、圧延方向に対して直角方向での引張強度は500MPa以上必要とされる。したがって、2次圧延で20%以上、望ましくは38%以上の圧延率が好ましい。

(調質圧延工程)

二次冷間圧延後、鋼板に適当な表面粗さを調質圧延により付与しても良い。表面粗さとして、表面平均粗さRa (JIS B 0601)が0.1～1μmになるように、適当な粗さを付与した圧延ロールを用いて調質圧延を行う。0.1μm未満では、レジストとの密着性が悪く、1μmを超えると現像してもレジストが残留しやすく、塩化第2鉄溶液によるエッチングムラが生じやすく好ましくない。

(プレス前焼鈍工程)

上記のように、二次圧延後あるいは調質圧延した後、加工メーカーに該シャドウマスク素材を出荷しても良いが、更に焼鈍を行っても良い。連続焼鈍では、6

00～800℃で20秒以上の条件で行い、箱型焼鈍では、500～750℃で5時間以上、望ましくは8時間以上行う。

## 実施例

以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。

表1に示す化学成分をもつ鋼片を、熱間圧延にて2.3mmの熱延鋼板とし、酸洗後、冷間圧延により板厚0.6mmの冷延板とした。その後、連続焼鈍工程にて、種々の条件で脱炭焼鈍を施した。なお、表1の化学成分において、TRは定量できないほど極微量含まれることを示す。表2に焼鈍後の鋼中のC量を示す。さらに二次冷間圧延により板厚0.04～0.25mmの極薄シャドウマスク素材を製造した。実施例5では、二次冷間圧延後、調質圧延を行い、表面平均粗さRa(JIS B 0601)を0.4μmとした。

上記のように作成した素材について、特性を評価した。評価結果は表2に示す。

### [引張強度(TS)の評価]

JIS5号試験片をテンシロンを用いて、圧延方向に対して直角方向の引張強度を(TS、Tensile Strengthの略字)を測定した。

### [磁気特性(Hc)の評価]

素材を、水素ガス5.5体積%、残り窒素ガスの雰囲気中で、露点10℃の条件下で、720℃、10分で焼鈍し、四極エプスタイン法(1次巻線及び2次巻線を施し、外部磁場をかけて測定する方法)で、磁界796m/Aを負荷し、保持力(Hc)で評価した。

本発明に係る実施例の素材と比較例の素材の製造方法、引張強度、および四極エプスタイン法で測定した保持力(Hc)を表1と表2に示した。

表1 試料の化学成分

実施例または比較例	化学成分(重量%)									
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	B	Ti	Nb
実施例1	0.0021	0.02	0.15	0.010	0.012	0.042	0.0021	TR	0.045	TR
実施例2	0.0027	0.03	0.35	0.025	0.019	0.062	0.0055	0.0020	0.065	0.011
実施例3	0.0025	0.01	0.21	0.018	0.008	0.079	0.0092	0.0066	0.072	0.018
実施例4	0.0021	0.02	0.15	0.010	0.012	0.042	0.0021	TR	0.045	TR
実施例5	0.0038	0.04	0.42	0.030	0.018	0.055	0.0094	0.0050	0.001	0.050
比較例1	0.0019	0.04	0.22	0.011	0.012	0.033	0.0052	TR	0.1120	TR
比較例2	0.0014	0.01	0.31	0.016	0.013	0.032	0.0028	0.0020	TR	TR
比較例3	0.0030	0.04	0.42	0.030	0.018	0.055	0.0094	0.0050	0.001	0.050
比較例4	0.0021	0.02	0.15	0.010	0.012	0.042	0.0021	TR	0.045	TR
比較例5	0.0021	0.02	0.15	0.010	0.012	0.042	0.0021	TR	0.045	TR
比較例6	0.0021	0.02	0.15	0.010	0.012	0.042	0.0021	TR	0.045	TR

表2 試料の製造条件及び特性

実施例または 比較例	焼鈍			2次冷間 圧延率	脱炭後の C量(重量%)	引張強度TS (MPa)	磁気特性Hc (A/m)	判定		総合 評価
	方式	焼鈍温度	露点					TS	Hc	
実施例1	連続焼鈍	820°C	-25°C	70%	0.0015	650	95	◎	◎	◎
実施例2	連続焼鈍	820°C	+5°C	35%	0.0011	505	80	○	◎	○
実施例3	連続焼鈍	820°C	+5°C	91%	0.0007	700	125	◎	○	○
実施例4	箱型焼鈍	600°C	+5°C	70%	0.0018	670	125	◎	○	○
実施例5	連続焼鈍	820°C	+5°C	65%	0.0029	710	125	◎	○	○
比較例1	連続焼鈍	820°C	-25°C	70%	0.0018	770	185	◎	x	x
比較例2	連続焼鈍	820°C	-25°C	30%	0.0011	490	66	x	◎	x
比較例3	連続焼鈍	820°C	-25°C	75%	0.0028	740	138	◎	x	x
比較例4	連続焼鈍	730°C	-25°C	70%	0.0021	780	190	◎	x	x
比較例5	連続焼鈍	820°C	-25°C	93%	0.0017	720	131	◎	x	x
比較例6	連続焼鈍	820°C	-25°C	18%	0.0014	430	61	x	◎	x

表1と表2に示すようにプレスメーカーでのプレス前焼鈍 720℃の温度条件において、実施例1～5はHcが130 A/mより小さく、良好な磁気特性を有するシャドーマスク素材が得られている。かつ、引張強度が500 MPa以上になる。

また、比較例1はTiが多すぎて、加工時しわが発生しないが、磁気特性が高く悪い。比較例2はTiが少なすぎるため、引張強度が小さく、かつ加工時しわが発生する。比較例3はNb量に適した二次冷間圧延での圧延率ではない（圧延率が高すぎる）ので、磁気特性（Hc）が悪い。また、比較例4は連続焼鈍温度が低いため、製品の機械特性が500 MPa以下と低く、ユーザーのハンドリング性を害する。比較例5は、2次圧延率が高すぎるため、磁気特性Hcが悪い。比較例6は逆に2次圧延率が低すぎるため、引張強度が悪い。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明のシャドーマスク用素材は、前記成分系及び製造工程、特に低炭素鋼中にTiを0.0001～0.1重量%添加すること及び請求項4又は請求項5の製造工程を有することにより、Tiが炭窒化物を形成し、固溶C、Nが減少し、ストレッチャー・ストレインが低減させることができる。このため、優れた引張強度と磁気特性に優れたシャドーマスク用素材が得られる。

## 請 求 の 範 囲

1. 成分として、Ti : 0.0001~0.1重量%、C :  $\leq$  0.003重量%含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とするシャドウマスク用素材。

2. 成分として、C :  $\leq$  0.003重量%、Si :  $\leq$  0.03重量%、Mn : 0.1~0.5重量%、P :  $\leq$  0.02重量%、S :  $\leq$  0.02重量%、Al : 0.01~0.07重量%、N :  $\leq$  0.0040重量%、B :  $\leq$  0.01重量%、Nb :  $\leq$  0.1重量%、Ti : 0.0001~0.1重量%含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなる事を特徴とするシャドウマスク用素材。

3. 成分として、C :  $\leq$  0.004重量%、Ti : 0.0001~0.1重量%含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼片を、熱間圧延、酸洗、冷間圧延した後、連続焼鈍工程あるいは箱型焼鈍工程にて、残存C量を0.003重量%以下にし、更に、二次冷間圧延を圧延率20~92%で行うことを特徴とするシャドウマスク用素材の製造方法。

4. 成分として、C :  $\leq$  0.004重量%、Si :  $\leq$  0.03重量%、Mn : 0.1~0.5重量%、P :  $\leq$  0.02重量%、S :  $\leq$  0.02重量%、Al : 0.01~0.07重量%、N :  $\leq$  0.0040重量%、B :  $\leq$  0.01重量%、Nb :  $<$  0.01重量%、Ti : 0.0001~0.1重量%含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼片を、熱間圧延、酸洗、冷間圧延した後、連続焼鈍工程あるいは箱型焼鈍工程にて、残存C量を0.003重量%以下にし、更に、二次冷間圧延を圧延率20~92%で行うことを特徴とするシャドウマスク用素材の製造方法。

5. 成分として、C :  $\leq$  0.004重量%、Si :  $\leq$  0.03重量%、Mn : 0.1~0.5重量%、P :  $\leq$  0.02重量%、S :  $\leq$  0.02重量%、Al

: 0.01~0.07重量%、N:  $\leq$  0.0040重量%、B:  $\leq$  0.01重量%、Nb: 0.01~0.1重量%、Ti: 0.0001~0.1重量%含有されており、残部がFeおよび不可避免の不純物からなる鋼片を、熱間圧延、酸洗、冷間圧延した後、連続焼鈍工程あるいは箱型焼鈍工程にて、残存C量を0.003重量%以下にし、更に、二次冷間圧延を圧延率70%以下で行うことを特徴とするシャドウマスク用素材の製造方法。

6. 請求項1乃至2のいずれかに記載のシャドウマスク用素材を用いたシャドウマスク。

7. 請求項3乃至5のいずれかに記載のシャドウマスク用素材の製造方法を用いて製造したシャドウマスク。

8. 請求項6乃至7のいずれかに記載のシャドウマスクを組み込んだ受像管。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10403

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C22C38/00, 38/14, C21D9/46, H01J9/14, 29/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C22C38/00, 38/14, C21D9/46, H01J9/14, 29/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3287257 B2 (NKK Corp.),	1, 2, 6, 8
Y	04 June, 2002 (04.06.02), Full text (Family: none)	3, 4, 5, 7
Y	AU 1521402 A (TOYO KOHAN CO., LTD.), 03 June, 2002 (03.06.02), Claims & WO 02/42509 A1 & JP 2002-161335 A & EP 1338666 A1	3, 4, 5, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 November, 2003 (17.11.03)

Date of mailing of the international search report  
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/10403

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C 38/00, 38/14, C21D 9/46, H01J 9/14, 29/07

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C 38/00, 38/14, C21D 9/46, H01J 9/14, 29/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 3287257 B2 (日本鋼管株式会社) 2002.06.04, 全文, (ファミリーなし)	1, 2, 6, 8 3, 4, 5, 7
Y	AU 1521402 A (TOYO KOHAN CO., LTD.) 2002.06.03, 請求の範囲 & WO 02/42509 A1 & JP 2002-161335 A & EP 1338666 A1	3, 4, 5, 7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.11.03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅



4K

3237

電話番号 03-3581-1101 内線 3435